

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Masaki MORONUKI

Serial Number: 09/850,192

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: May 8, 2001

Art Unit: 1775

For: AMORPHOUS HARD CARBON FILM, MECHANICAL PARTS AND METHOD FOR PRODUCING AMORPHOUS HARD CARBON FILM

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner  
for Patents  
Washington, D.C. 20231

August 21, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of each of the following prior foreign applications is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

**Japanese Patent Application No. 2000-135366, filed May 9, 2000; and Japanese Patent Application No. 2000-283326, filed September 19, 2000**

In support of this claim, the requisite certified copy of each of said original foreign applications is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik  
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. MUR-020  
The Farragut Building  
Suite 710  
900 17th Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
Tel: (202) 887-9023  
Fax: (202) 887-9093

KTK/emd/mlm



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-135366

出 願 人

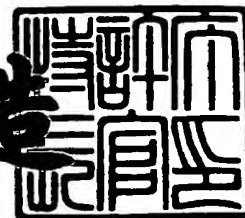
Applicant(s):

株式会社リケン

2001年 5月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3041377

【書類名】 特許願

【整理番号】 0005RK134

【提出日】 平成12年 5月 9日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦殿

【国際特許分類】 C23C 16/22  
C23C 14/22

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市末広4-14-1 株式会社リケン 熊谷  
事業所内

【氏名】 諸貫 正樹

【特許出願人】

【識別番号】 000139023

【弁理士】

【氏名又は名称】 株式会社 リケン

【代理人】

【識別番号】 100077528

【氏名又は名称】 村井 卓雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 022356

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102577

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

非晶質硬質炭素膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素と水素を主成分とする非晶質炭素膜であって、膜中に金属酸化物を含有したことを特徴とする非晶質硬質炭素膜。

【請求項 2】 前記金属酸化物が Si, Ti, B 及び W からなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上の元素の酸化物を含む請求項 1 記載の非晶質硬質炭素膜。

【請求項 3】 炭素膜中の酸素の含有量が約 0.1～10 原子%である請求項 1～2 記載の非晶質硬質炭素膜。

【請求項 4】 炭素原料、金属含有原料及び酸素原料を、基材を設置した真空室内に導入して、前記基材上に金属酸化物を含有する非晶質硬質炭素膜を形成する方法。

【請求項 5】 摺動部分を有する機械部品であって、少なくとも前記摺動部分が請求項 1 記載の非晶質硬質炭素膜でコーティングされた機械部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は耐摩耗性の向上や低摩擦目的とした保護膜として摺動部品などに適用する硬質炭素膜及びその製造方法に関する。さらに本発明は、摺動部品を非晶質硬質炭素膜でコーティングした機械部品に関する。

【0002】

【従来の技術およびその問題点】

従来より金属材料の表面処理方法としてめっき、窒化や PVD 法、CVD 法などによる TiC、TiN 等の金属炭化物、金属窒化物等の硬質薄膜を工具、金型などの金属材料表面にコーティングして耐摩耗性、耐焼き付き性を向上させる方法がある。しかしながら、これらのコーティング層は Hv 2000～3000 と高硬度ではあるが、摩擦係数が 0.2～0.8 程度と比較的大きいため、相手材

との摩擦において摺動抵抗が増加し、コーティング層の摩耗、相手材の損傷といった問題を生じる。

プラズマやイオンビームを用いたCVD法などにより形成される非晶質硬質炭素膜は、高硬度（Hv約2000～6000）であることから、耐摩耗性の良い硬質コーティング材として注目されている。非晶質硬質炭素膜は、アモルファスカーボン膜、ダイヤモンドライクカーボン膜、i-カーボン膜、水素化アモルファスカーボン膜（a-C:H）等とも呼ばれ、非晶質（アモルファス）状の炭素が主体の膜である。

このような非晶質硬質炭素膜は、摺動部材への適用も検討されているが、膜自体の圧縮応力が大きいために母材との密着性が悪く、厚くコーティングできないという問題がある。

密着性を改善する方法として基材との間に中間層として金属、金属窒化物、金属炭化物の層を用いることが提案されている。例えば特許公報平5-82472では周期律表4a、5a、6a族金属の炭化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物、炭硼化又はSiの炭化物、炭窒化物などの用いる方法が開示されている。また、特開平10-130865ではAl、Cr、Sn、Co及びB、並びにこれらの酸化物、窒化物、及び炭化物を主成分とした中間層が開示されている。

しかしながら、これらは密着性を向上させるために用いる中間層に関するものであり、直接摺動に関与する表面層に関するものではない。

Surface and Coatings Technology, 47,710-721(1991)や特開平3-240957（特許2971928号）では非晶質硬質炭素-水素-珪素薄膜で摺動中に表面に形成された珪素酸化物（SiO<sub>2</sub>）による気体の吸着などにより、低摩擦係数が実現できることが開示されている。

しかしながら、ここでいう珪素酸化物は予めSiを含んだ水素化アモルファスカーボン皮膜が相手材との摺動することにより、表面に形成されるものであり、最初から膜中に存在しているものではない。そのため摺動初期の段階で摩擦係数が高くなり、本来の低摩擦係数となるまでに時間を要するという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は係る問題点を解決すべくなされたもので、本発明の目的は高硬度、高密着性かつ低摩擦係数の非晶質硬質炭素膜及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は炭素と水素を主成分とする非晶質炭素膜であって、膜中に金属酸化物を含有したことを特徴とする。この金属酸化物はSi, Ti, B及びWからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の元素の酸化物を含むものである。また炭素膜中の酸素の含有量は約0.1～10原子%が好適である。

このような炭素と水素を主成分とし、金属酸化物を含有した非晶質炭素膜は炭素原料、金属含有原料及び酸素原料を、基材を設置した真空室内に導入することにより形成することができる。また、本発明の非晶質硬質炭素膜は高硬度で耐摩耗性に優れ、低摩擦係数であることから、潤滑の困難な摺動部分を有する機械部品への適用が可能である。

#### 【0005】

##### 【作用】

非晶質硬質炭素膜中にSi, Ti, Wなどの安定なカーバイドを形成しやすい金属元素を添加することにより、鉄系の基材との密着性を良好なものとすることができる。また成膜中のプラズマに酸素を添加したり、予め金属元素と酸素を含んだ材料を用いることにより非晶質硬質炭素膜中に金属酸化物が形成される。例えばSiを添加した非晶質硬質炭素膜では酸化物としてSiO<sub>2</sub>膜中に生成する。SiO<sub>2</sub>はそれ自体では摩擦係数は1.0程度と大きいが雰囲気ガスの吸着によるコンタミネーション潤滑現象により摩擦係数は0.25程度まで減少することが知られている。このようにして最表面ばかりでなく膜中にも微量の金属酸化物を含有させることにより摺動初期から安定した低摩擦係数の非晶質硬質炭素膜とすることができる。

#### 【0006】

##### 【実施例】

本発明による非晶質硬質炭素膜を形成するには、まず真空チャンバー内に基材

を配設し、真空チャンバー内を排気する。例えば  $5.25 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  ( $7 \times 10^{-6} \text{ torr}$ ) 以下まで排気する。次に、真空チャンバー内を連続的に排気しながら Ar ガスを導入して直流電力または高周波電力を基材に印加してプラズマ放電を励起させ基材表面をクリーニングする。Ar ガスを止めた後、真空チャンバー内に炭素ガス、金属含有原料ガス及び酸素ガスを、基材を設置した真空室内に導入して、プラズマ放電を励起し、基材表面上に金属酸化物を含有する非晶質硬質炭素膜を形成する。炭素原料ガスとしてはメタン、アセチレンなどの炭化水素ガスを用いることができる。また金属含有原料ガスとしてはテトラメチルシラン ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )、テトラエチルシラン ( $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )、テトラメトキシシラン ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ )、テトラエトキシシラン ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) やトリエトキシボロン ( $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )、テトラ-*i*-プロポキチタン ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ )、六フッ化タングステン ( $\text{WF}_6$ ) などを用いることができる。

真空チャンバー内の圧力は  $7.5 \times 10^{-6} \sim 7.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  ( $1 \sim 10 \text{ mmtorr}$ ) が好適である。

#### 【0007】

以下本発明の実施例について説明する。

##### 実施例 1 (酸素添加)

基材に鏡面仕上げした SKH51 材を使用し、RF プラズマ CVD 法により基材表面に非晶質硬質炭素膜を成膜し、評価試験を行った。本発明の成膜処理を行った RF プラズマ CVD 装置の概略を図 1 に示した。

真空チャンバー 1 を排気口 6 に接続された真空ポンプ (図示せず) により  $5.2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  以下まで排気する。次にガス導入口 5 より Ar ガスを導入し、真空チャンバー内の圧力を  $7.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  に調整する。そして下部電極 2 と上部電極 3 間に RF 電源 4 より 300 W の高周波電力を加え下部電極 2 と上部電極 3 との間にプラズマを発生させる。被処理材 10 は下部電極 2 上に置いておく。Ar プラズマで所定時間クリーニング処理を行った後、高周波電源をオフしてプラズマ放電を停止させ、Ar ガスの供給を停止する。次にガス導入口 5 よりアセチレン、テトラメチルシラン、酸素を真空チャンバー内に導入し、各々のガスの分圧比



が $C_2H_2 : TMS : O_2 = 8.5 : 1 : 0.5$ で全圧が $5.25 \times 10^{-5} Pa$ となる用に調整する。ガス圧が安定するのを待ってRF電源4から下部電極2に100Wの高周波電力を印加し、プラズマを発生させ60分程度成膜を行う。こうすることにより比処理材10に約 $1 \mu m$ 程度の黒色の被膜が形成される。

形成された黒色皮膜についてレーザーラマン分光測定を行った結果、典型的な非晶質のダイヤモンドライクカーボンであることが確認された。さらに膜内部のXPS分析を行った。図2は全元素を対象としたXPS]による膜内部の分析結果を示したものである。結合エネルギー284 eV付近にC 1s、100 eV付近にSi<sub>2</sub>p、150 eV付近にSi<sub>2</sub>sのピークが検出された。また図3は530 eV付近で酸素の結合状態を測定したものであるが、酸素のピーク位置が532 eV付近であることから、SiO<sub>2</sub>が形成されていることが確認された。また表1はXPS分析による組成分析の結果を示したものである。これによると水素を除く組成で炭素含有量が96.4 at%でシリコンが2.55%、酸素が1.01%という結果が得られた。これらのことから成膜中に添加した酸素により膜中にSiO<sub>2</sub>が微量形成されていることが確認された。

【0008】

【表1】

	材料ガス	膜組成 (at%、水素を除く)		
		炭素	シリコン	酸素
実施例1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , TMS, O <sub>2</sub>	96.4	2.55	1.01

被処理材の表面に形成した非晶質硬質炭素膜の摩擦特性評価はボールオンディスク試験により行った。直系6mmのSUJ2ボールを相手材として、荷重10N、摺動速度10mm/secで約20mの距離を摺動させた。この結果を表2に示した。

比較例

実施例との比較を容易にするため、テトラメチルシランおよび酸素を添加せずにアセチレンだけで成膜を行った。成膜の手順、圧力などは実施例 1 と同様に行った。膜厚、摩擦特性の測定結果を表 2 に示した。

## 【 0 0 0 9 】

## 実施例 2（酸素含有化合物を使用）

実施例 1 に示したのと同様の条件でテトラエトキシシラン（TEOS、 $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ ）を使用して成膜を行った。この場合には各々のガスの分圧比が  $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{TMS} : \text{TEOS} = 8 : 1 : 1$  で全圧が  $5.25 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  となるように調整した。XPS 分析の結果は実施例 1 と同様に膜中に  $\text{SiO}_2$  が形成されていることがわかった。実施例 2 による被膜の摩擦特性の評価結果を表 2 に示した。

## 【 0 0 1 0 】

【表 2】

試料番号	膜厚、 $\mu\text{m}$	摩擦係数
実施例 1	1	0.05
実施例 2	1	0.05
比較例	1	0.2

表 2 で摩擦係数を比較すると比較例で膜中に  $\text{SiO}_2$  のような金属酸化物が無い場合には高い摩擦係数を示す。一方実施例 1 および 2 で示されたように、膜中に  $\text{SiO}_2$  のような金属酸化物が存在する場合には摩擦係数は 0.05 と低い値を示す。

## 【 0 0 1 1 】

## 【発明の効果】

以上述べたように本発明による非晶質硬質炭素膜では成膜中に微量の酸を添加したり、含酸素化合物を少量添加することにより容易に膜中に金属酸化物を形成することができ、これにより摩擦係数が約  $1/4$  に低減される。また摺動初期の摩擦係数の増加もなく安定な摩擦特性が得られるという効果もある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明で使用された R F プラズマ C V D 装置の概略図

【図 2】 本発明による非晶質硬質炭素膜の全元素対象 X P S 分析結果

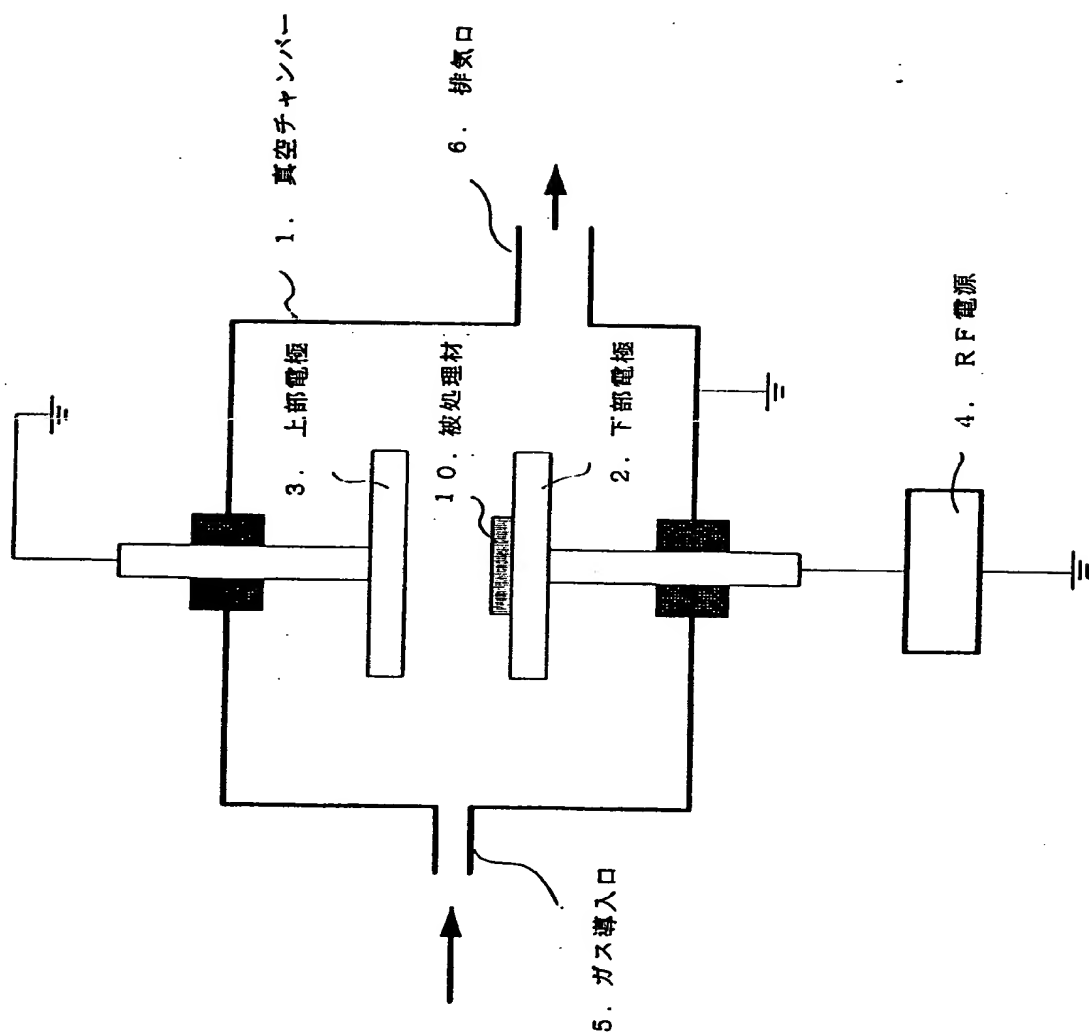
【図 3】 本発明による非晶質硬質炭素膜の X P S 分析結果

【符号の説明】

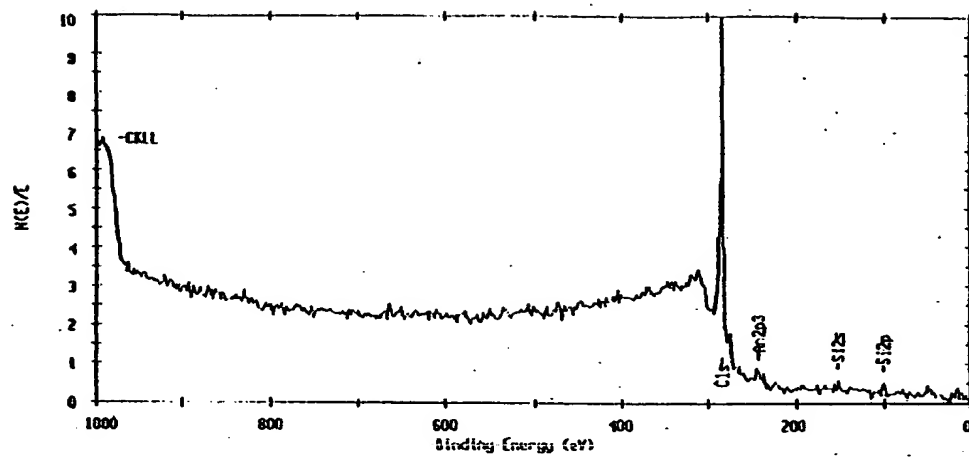
- 1 … 真空チャンバー
- 2 … 下部電極
- 3 … 上部電極
- 4 … R F 電源
- 5 … ガス導入口
- 6 … 排気口
- 1 0 … 被処理材

【書類名】 図面

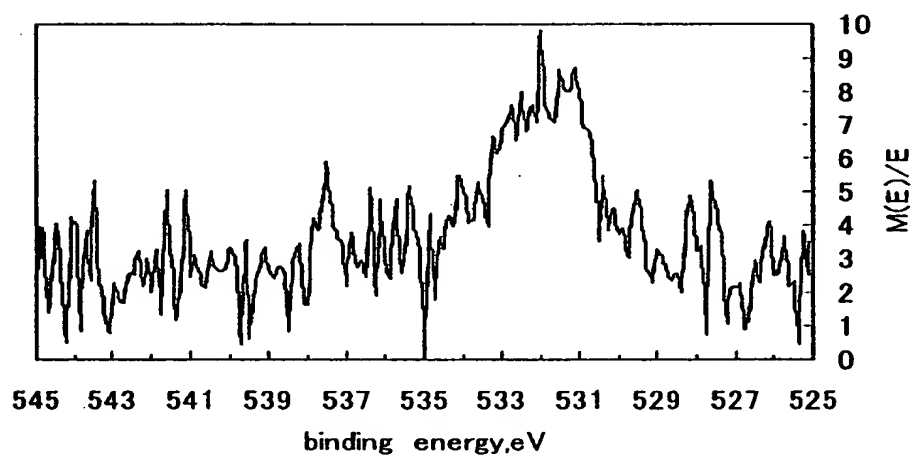
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高強度、高密着性かつ低摩擦係数の非晶質硬質炭素膜及びその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 炭素と水素を主成分とする非晶質炭素膜であって、膜中に金属酸化物を含有したことを特徴とする。この金属酸化物は S i , T i , B 及び W からなる群から選ばれた少なくとも 1 種以上の元素の酸化物を含むものである。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000139023]

1. 変更年月日 1990年 9月 1日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区九段北1丁目13番5号

氏 名 株式会社リケン